

Égetéses elven működő elemanalizátor alkalmazhatósága talaj- és növényvizsgálatokban

NAGY PÉTER TAMÁS

Debreceni Egyetem, Agrártudományi Centrum, Mezőgazdasági Kémiai Tanszék,
Debrecen

A hazai és külföldi agrokémiail vizsgálatokban az elemanalizátorok használata nem terjedt el széleskörűen. Ez főleg akkor szembeötlő ha a műszeres analitika más, főképp optikai vagy kromatográfiás módszereivel hasonlítjuk össze az égetéses technikák használati gyakoriságát. Az elemanalizátor készülékek pedig olyan alapvető, más módszerekkel nehezen mérhető makroelemek vizsgálatára alkalmasak, mint a szén, nitrogén, kén, oxigén, illetve hidrogén. Ezeknek a nemfémes elemeknek a vizsgálatára már igen korán, a klasszikus – KJELDAHL (1883), DUMAS (1831) – és később a műszeres analitika hőskorában is dolgoztak ki többé-kevésbé pontos módszereket (BREMNER, 1960; STEWART et al., 1964). Mind a mai napig jelennek meg cikkek – főleg a nemzetközi folyóiratokban –, amelyek a régebbi módszerek korrekciójával, kiegészítésével, illetve alternatív módszerek keresésével, alkalmazásával foglalkoznak. ULMER és munkatársai (1992), valamint SOON és ABBOUD (1991) talajok szerves-C-tartalmát vizsgálta és a módszert más, széleskörűen elfogadott és alkalmazott módszerekkel vetette össze, igazolva az égetéses technika alternatív alkalmazhatóságát.

YEOMANS és BREMNER (1991) két különböző elemanalizátorral végezte el talajok összes-szén- és -nitrogén-tartalmának meghatározását és eredményeik alapján igazolták a módszer megbízhatóságát. RABENHORST (1988), CHICHESTER és CHAISON (1992), valamint NEAL és YOUNGLOVE (1993) két különböző hőfokon (< 600 °C, ill. > 900 °C) határozták meg karbonátos talajok széntartalmát, így különböztetve meg a szerves- ill. az összes-C-tartalmat. JIMENEZ és LADHA (1993) vizsgálataikat kiterjesztették növény- és talajminták összes-C- és -N-tartalmának meghatározására. Cikkükben külön hangsúlyt fektettek a minta-előkészítés, a mérési eredményt befolyásoló mintatömeg ill. szemcseméret optimális értékének megállapítására és a kapott eredmények más módszerekkel való összevetésére. MATEJOVIC (1993, 1997) több cikkében is foglalkozott az égetéses technika talajanalitikai alkalmazhatóságával. A minták összes-C-, -N- és -H-tartalmának meghatározása mellett behatóan tanulmányozta az égetés hő-

mérsékletének hatását a kapott eredményekre. Továbbá felhívta a figyelmet a karbonáttartalom meghatározásának problémáira. A fenti szerzők méréseiket többnyire a gyártók által javasolt mérési paraméterek mellett végezték el, s kevesebb gondot fordítottak azok optimalizálására, valamint a kapott eredményekre gyakorolt hatásuk vizsgálatára.

Munkánk során a következő kérdésekre kerestünk válaszokat:

– Melyek az égetési folyamatot alapvetően befolyásoló mérési paraméterek (oxigén bevezetési sebesség, oxigén bevezetési idő, égetés hőfoka) optimális értékei a különböző minták esetén?

– Hogyan hat a bemért mintatömeg a vizsgálni kívánt elemtartalom mérhetőségére?

– A talajok szilikáttartalma – amely az égetési hőmérsékleten termikus szempontból inertnek tekinthető – befolyásolja-e a vizsgálni kívánt elemtartalmak mérhetőségét?

– A talajokban lévő, viszonylag magas hőmérsékleten (700–900 °C) bomló karbonáttartalom (főképp CaCO_3) befolyásolja-e a minták összes-C-tartalmának visszanyerhetőségét?

– Lehet-e egységes mérési körülményeket megadni a különböző növényfajú ill. talajtípusú minták esetén?

Anyag és módszer

Vizsgálatainkhoz a Wageningen-i Agrártudományi Egyetem (Hollandia) által szervezett nemzetközi körelemzések mintáit használtuk fel. A talajmintákat az International Soil-Analytical Exchange (ISE), a növénymintákat az International Plant-Analytical Exchange (IPE) Program keretében, szerte a világon számos laboratóriumban vizsgálták meg különböző vizsgálati módszerekkel (HOUBA, 1997, 1998a,b). Így az általunk kapott eredményeket összevethettük a körelemzés eredményeivel, s ezáltal méréseink megbízhatóságát, pontosságát ellenőrizni tudtuk.

Vizsgálatainkat a rendelkezésünkre álló Elementar Vario EL (Hanau, NSzK) elemanalizátorral végeztük el, amely alkalmas a minták összes-N-, -C- és -S-tartalmának szimultán meghatározására. A készülék az 1. táblázatban látható paraméterekkel jellemezhető.

A táblázatban szereplő utolsó három paraméter szabadon változtatható, itt csak a gyártó által javasolt határok, ill. értékek vannak feltüntetve. Elemanalizátorunk a Dumas-féle égetéses eljárás (dry combustion) elvén működik. A porított és homogenizált mintát óncsónakba mérve 1000 °C-nál nagyobb hőmérsékletű kemencében nagy tisztaságú oxigén áramban elégetik. Ezen a hőfokon a minták szén-, kén-, hidrogén- és oxigéntartalma szén-dioxid, kén-dioxid és vízzé, míg a nitrogéntartalmú komponensek N-tartalma különböző oxidációs állapotú nitrogén-oxidokká alakul. A keletkezett gázhalmazállapotú égéstermékeket inert vivőgáz (He) juttatja át egy redukáló közegen (izzó rézforgács,

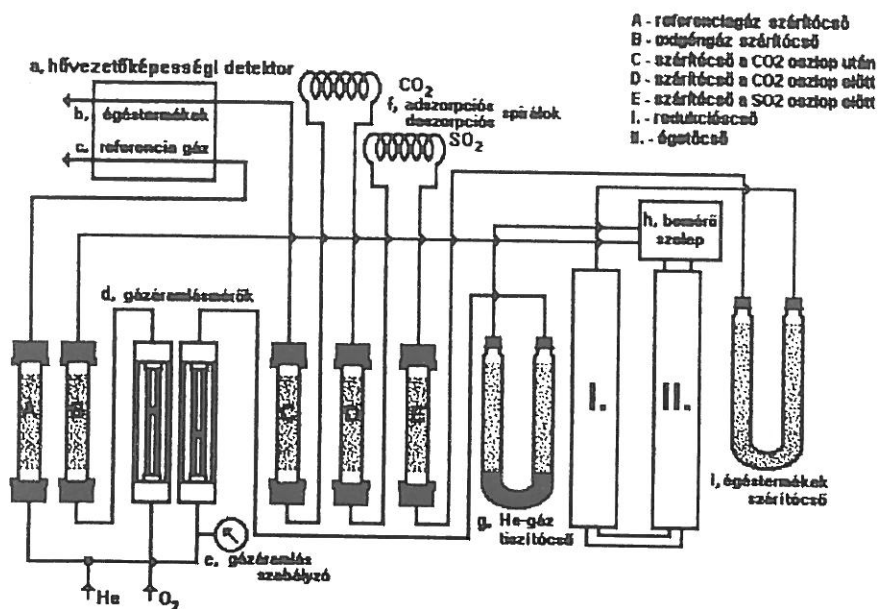
1. táblázat
Elementar Vario EL elemanalizátor főbb működési paramétere

(1) Paraméterek	(2) Beállítási tartomány
a) bemérhető mintatömeg	0,1–400 mg
b) mérés időtartama	4–12 perc*
c) vívgáz sebessége	197–200 cm ³ /perc
d) oxigén sebessége	18–40 cm ³ /perc*
e) oxigén beáramlás ideje	1–180 másodperc*
f) kemence hőmérséklete	1150 °C

Megjegyzés: a *-gal jelölt paraméterek alapvetően a minta égési tulajdonságaitól függenek

850 °C), ahol a különböző oxidációs állapotú nitrogén-oxidok molekuláris nitrogénné redukálódnak. A kapott gázelegyet adszorbens oszlopokon vezetik át, amelyek töltetei egyrészt a gázelegy tisztítását végzik, másrészt az egyes összetevők időlegesen megkötődnek és szeparálódnak egymástól. Ezután termikus deszorpciókat alkalmazva az egyes komponensek mennyiségét hővezetőképesség mérésével állapítják meg. A kalibrálás minden esetben Merck gyártmányú, elemanalitikai tisztaságú szulfanilsavval történik.

A berendezés sematikus rajza az 1. ábrán látható.



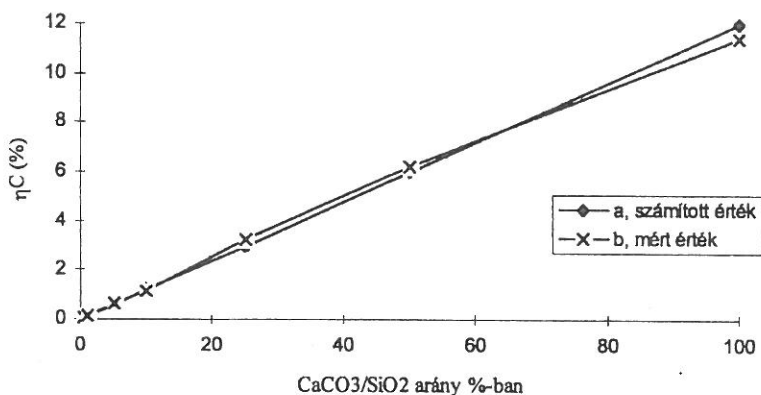
1. ábra

Elementar Vario EL elemanalizátor gázáramainak sematikus rajza

Az égetési eljárások nagy előnye, hogy a mérések során nem alkalmazunk egészségre veszélyes és környezetszennyező reagenseket, a mérések időtartama viszonylag rövid, továbbá az esetleges előszárításon, aprításon és homogenizáláson kívül nem alkalmazunk egyéb olyan mintaelőkészítési eljárásokat, amelyek csökkenthetnék a pontosságot és megnövelhetnék a mintaelőkészítés idejét.

Az eredmények értékelése

A mintasajátságok befolyásoló szerepének tisztázására analitikailag tiszta, ill. ilyen anyagokból készített modellvegyületekkel végeztünk kísérleteket. A talajokban uralkodó mennyiségi, ill. minőségi viszonyokat modellezve meghatároztuk a visszanyerési faktorokat, mátrixeffektusokat.



2. ábra

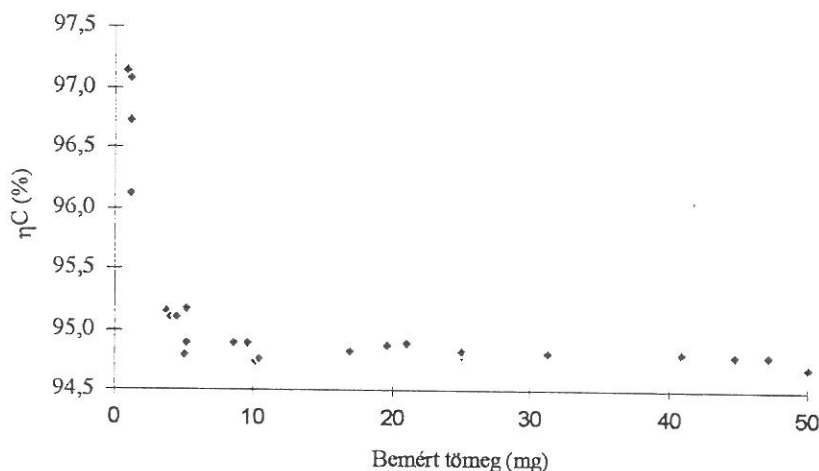
Szén visszanyerési hatások különböző CaCO₃/SiO₂ arányoknál

a) Alt. minőségű kalcium-karbonátból és kvarchomokból álló keverékekkel modelleztük a talajokban uralkodó nagy szilikáttartalom hatását, „szén visszatartó” szerepét. Elemzésenként kb. 20 mg mintát mértünk be, 10⁻⁶ g pontossággal. Az elemvizsgálattal mért és az elméletileg számolt szénmennyiségek között nem tapasztaltunk jelentős differenciát (2. ábra). Megállapítható, hogy a szilikáttartalom nem befolyásolja a nehezen bomló karbonát széntartalmának mérhetőségét.

b) A különböző talajtípusokban tág határok között változik a karbonáttartalom. Felvetődik a kérdés, hogy a magas hőmérsékleten bomló karbonát mennyisége befolyásolja-e a széntartalom visszanyerhetőségét. Ezért alt. minőségű CaCO₃-ból bemért különböző mintatömegek esetén vizsgáltuk a szén „visszanyerésének” hatásfokát. A módszer szén „visszanyerésének” hatásfokát η_c-vel jelöltük, számítani pedig a

$$\eta_c = \frac{c_{\text{mért}}}{c_{\text{lényleges}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

képlettel számoltuk, ahol a $c_{\text{mért}}$ az általunk Vario El készülékkel mért tömegszázalékos érték, a $c_{\text{lényleges}}$ pedig a modellvegyületnél számított ill. a konkrét minták esetén pedig az ISE ill. IPE kiadványokban szereplő tömegszázalékos érték.



3. ábra

CaCO₃ széntartalmának visszamérése a bemért CaCO₃ tömegének függvényében

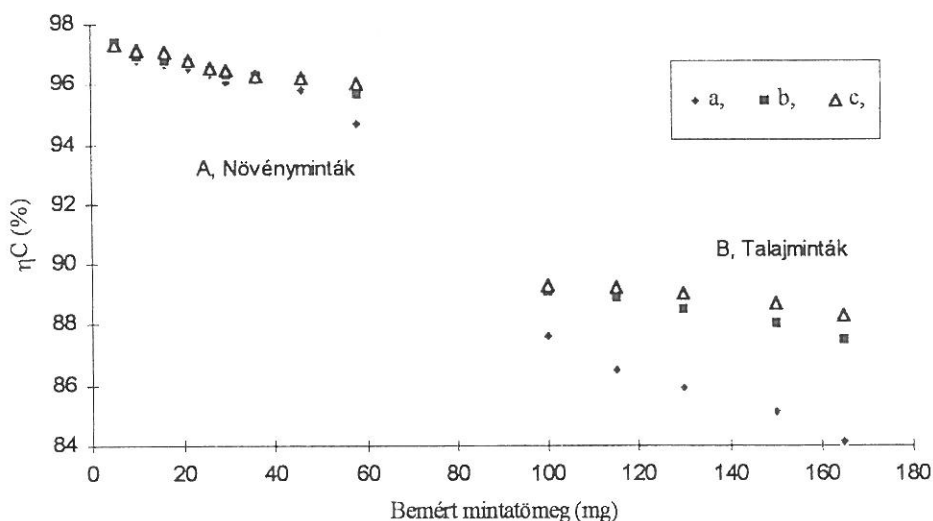
A CaCO₃ növekvő mennyisége csökkenti a „szén visszanyerés” hatásfokát. Hasonló adatokat közölt (MATEJOVIC, 1997). A csökkenés mértéke kísérleteinkben jóval kisebb volt, mint amiről a hivatkozott szerző beszámol. A 3. ábrán közölt mérési eredményeinkből megállapítható, hogy 10 mg CaCO₃-tartalom felett a visszanyerés hatásfoka változatlan.

c) Mivel a gyártó által konkrét javaslatot nem találtunk a növény-, ill. talajminták mérési paramétereire, ezeket az értékeket nekünk kellett meghatározunk. Megállapítottuk, hogy mely optimális mintabemérési tömegtartomány szolgált mind a talaj-, mind a növénymintáknál megbízható és reprodukálható eredményeket.

Döntő tényezőként elemanalizátorunk kimutatási határa szolgált, amely a három vizsgált elemre nézve közel azonos érték. A bemért minta tömegét úgy kell megválasztani, hogy legalább 0,03 mg legyen a bevitt szén, nitrogén ill. kén mennyisége. Ismeretes, hogy a növény- és talajminták esetén a három elem százalékos megoszlása jelentősen eltér egymástól, így a legkisebb koncentrációban jelenlevő kéntartalom vált limitáló tényezővé. Emiatt a növényeknél 5–60 mg, míg a talajelemzéseknél 100–180 mg tömegű mintabemérés javasol-

ható. A jelentősen különböző mintatömegek, a talajok illetve a növényminták eltérő C-, N- és S-koncentráció tartományai, valamint a lényegesen eltérő égetési sajátságok előrevetítették, hogy a két mintatípus optimális mérési paramétereit eltérnek egymástól.

d) Ezek után kiválasztottunk egy-egy talaj- ill. növénymintát és megkerestük az égetési paraméterek optimális beállítási értékeit mind a két mintatípusra. A 4. ábrán a szén visszanyerés hatásfoka látható a bemért mintatömeg, ill. az oxigén beáramlás sebességének függvényében.



4. ábra

A növény- és talajminták tömegének, ill. az oxigén beáramlás sebességének hatása a szén visszanyerés hatásfokára. O₂ beáramlási sebesség: a) 18; b) 27,5; c) 37,1 ml/perc.

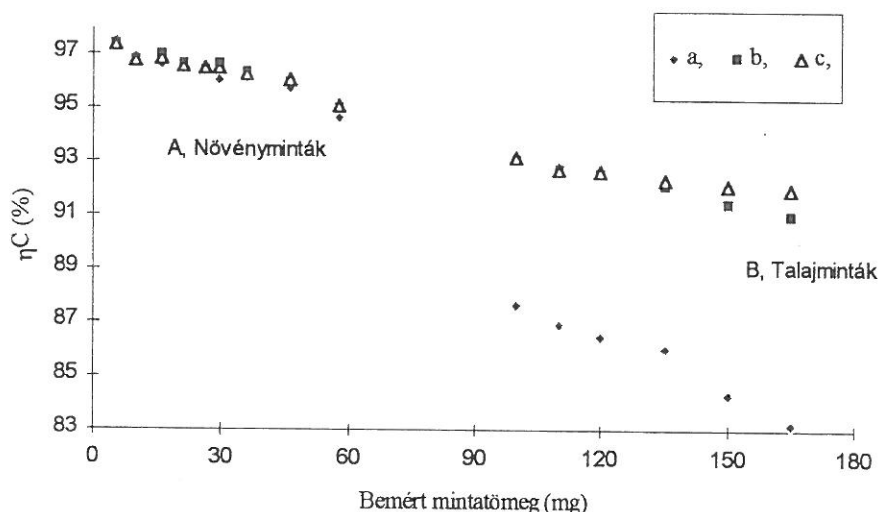
100%-nak az ISE ill. IPE közleményekben szereplő átlagértékeket tekintettük.

A 4. ábrán látható, hogy a növénymintáknál a bemért tömeg 5–60 mg között változott és a tömeg növekedése a szén visszanyerés hatásfokát kis mértékben ugyan, de csökkentette. Megfigyelhető továbbá, hogy az oxigén beáramlás sebességének változtatása lényegesen nem módosította a kapott értékeket. A nagyobb tömegértékeknél a gyorsabb oxigén beáramlás hatására a visszanyerési hatásfok mérsékeltebben csökkent.

Ugyanez a tendencia figyelhető meg a talajmintáknál, ahol a bemérési tartomány 100 mg-tól 170 mg-ig terjedt azzal a kivétellel, hogy a nagyobb mintatömeg következtében a visszanyerési hatásfokok kisebbek. A csökkenés itt nagyobb mértékű, mint a növénymintáknál. A nagyobb oxigén beáramlási sebesség – elsősorban a nagyobb tömegeknél – jelentősen javítja a szén visszanyerés hatásfokát. Hasonló trendeket kaptunk a nitrogén és a kén mérésénél is.

Különbség csak a hatásfok abszolút értékében mutatkozott, amely a kénnél volt a legkisebb.

e) Az 5. ábrán a szén visszanyerés hatásfokát tüntettük fel a bemért mintatömeg ill. az oxigén beáramlás időtartamának függvényében. A tömegnövekedésnek a visszamérés hatásfokára gyakorolt negatív hatása itt is megfigyelhető. A hosszabb oxigén beáramlás a növekvő tömegértékek felé haladva mindjobban javítja a visszanyerés hatásfokát.



5. ábra

A növény- és talajminták tömegének ill. az oxigén beáramlás időtartamának hatása a szén visszanyerés hatásfokára. O₂ beáramlási idő: a) 90; b) 120; c) 150 másodperc

A 4. és 5. ábra alapján megállapítható, hogy az elemzett mintatömeg meghatározó szerepű a visszanyerési hatásfokokat illetően. Mindhárom vizsgált elem visszanyerésének hatásfokát csökkenti, de az égetés fázisában beáramló oxigén sebességének és a beáramlás időtartamának a növelése ezt a tendenciát mérsékli. A kapott eredmények alapján célszerű kis mintatömeg bemérése, valamint az elemzési paraméterek hozzáigazítása a mért mintatípushoz.

Mivel a növényminták égési folyamatai viszonylag egyszerűbbek, 30 mg mintatömegig 90 másodperc O₂ beáramlási idő és 18 cm³/perc beáramlási sebesség, 30 mg felett 120 másodperc O₂ beáramlási idő és 27,5 cm³/perc beáramlási sebesség mellett vizsgálhatók. A talajminták – szerkezetük és összetételük miatt – 130 mg mintatömegig 120 másodperc O₂ beáramlási időt és 27,5 cm³/perc beáramlási sebességet, 130 mg felett pedig 150 másodperc O₂ beáramlási időt és 37,1 cm³/perc beáramlási sebességet igényelnek a legmagasabb elemvisszanyerési értékek eléréséhez. A talaj- és növényminták elemzésénél a 2. táblázatban látható mérési paraméterek bizonyultak optimálisnak.

2. táblázat
Növény- és talajminták optimális mérési körülményei
Elementar Vario EL elemanalizátorral

(1) Paraméterek	(2) Optimális érték	
	(3) Növényanalízis	(4) Talajanalízis
a) bemért mintatömeg	5–50 mg*	100–180 mg*
b) mérés időtartama	6–10 perc	8–12 perc
c) hélium vivőgáz sebessége	197–200 cm ³ /perc	197–200 cm ³ /perc
d) oxigén beáramlás sebessége	18–27,5 cm ³ /perc	27,5–37,1 cm ³ /perc
e) oxigén beáramlás ideje	90–120 másodperc	120–150 másodperc
f) kemence hőmérséklete	1150 °C **	1150 °C **

* a bemért tömeget a minták kéntartalmához igazítva; ** Az elemanalizátor kemencéjének hőmérséklete szabadon és fokozatmentesen állítható. Korábbi vizsgálatainkban megállapítottuk, hogy a gyártó által javasolt 1150 °C-os égetési hőmérsékletet 1100 °C-ra, ill. 1050 °C-ra csökkentve nem tapasztalható eltérés az eredményekben. Ennél alacsonyabb hőmérsékleten viszont az irodalomból (MATEJOVIC, 1997) ismertes tökéletlen égési mechanizmusok lépnek fel, amelyek a mérés pontosságát rontják. Az égetés tényleges hőmérséklete, az óncsónak elégésének ($\text{Sn} \rightarrow \text{SnO}_2$ (exoterm folyamat)) következtében mindig magasabb, mint a kemencehőmérséklet

Látható, hogy a talajvizsgálatoknál a bemért minta optimális mennyisége jóval nagyobb, mint a növényelemzésekénél, mert a talaj kéntartalma jóval kisebb, mint a növényé. Így a nagyobb mintatömeg, továbbá a bonyolultabb égési sajátságok hosszabb oxigén beáramlási időt és nagyobb oxigén bevezetési sebességet követeltek meg.

Megállapítható, hogy mind a növény-, mind a talajminták esetében külön-külön egységes mérési paraméterek használhatók függetlenül azok fajaitól ill. típusaitól, egyedüli módosító tényező csupán a bemért mintatömeg.

Nagyszámú mérési adat alapján, az általunk megállapított optimális mérési körülmények a gyártó által megadott beállítási paraméterekkel jó összhangban vannak.

Ezután kezdtük meg az ISE illetve IPE minták vizsgálatát.

A vizsgált talajminták elemzésének és a statisztikai értékelésnek az eredményei a 3. táblázatban láthatók. Mind a talajok, mind a növények kiválasztásánál alapvető szempont volt, hogy a vizsgált minták tipikusak legyenek és a minták nitrogén-, szén- és kéntartalma széles koncentrációtartományt öleljen fel, hogy bizonyítsuk a mérési módszer széles körű alkalmazhatóságát. Minden mintát tíz ismétlésben mértünk, majd számítottuk az átlagot és a szórást. Az általunk mért és az ISE illetve IPE adatbázisban megadott adatok összehasonlítására t-próbát végeztünk, majd megállapítottuk az 5 %-os tévedési valószínűséghez tartozó szignifikáns különbség értékét ($\text{SzD}_{5\%}$).

3. táblázat
A vizsgált ISE talajminták összes-C-, -N- és -S-tartalma

(1) ISE kód	(2) Talaj- réteg	(3) Összes-C-tartalom			(7) Összes-N-tartalom			(8) Összes-S-tartalom		
		(4) Vario EL	(5) ISE kör- elemzés	(6) SzD _{5%}	(4) Vario EL	(5) ISE kör- elemzés	(6) SzD _{5%}	(4) Vario EL	(5) ISE kör- elemzés	(6) SzD _{5%}
977	a) homok	23,3	22,5	1,80	1,38	1,32	0,11	260,5	230	32,84
	e) szórás	2,17	2,29	-	0,11	0,14	-	30,8	21,1	-
970	b) öntés	62,3	45,8	3,91*	2,99	2,82	0,05*	1040,8	1045	64,15
	e) szórás	0,60	12,0	-	0,04	0,16	-	81,9	61,0	-
966	c) agyag	29,8	20,1	2,21*	1,53	1,49	0,04	459,7	345	29,91*
	e) szórás	0,95	6,50	-	0,03	0,10	-	40,70	15,80	-
978	c) agyag	21,0	20,7	0,55	1,95	1,87	0,15	328,6	282	57,88
	e) szórás	0,50	0,62	-	0,04	0,20	-	28,3	73,7	-
950	a) homok	18,75	18,80	0,50	1,20	1,14	0,11	291,2	332	82,60
	e) szórás	0,60	0,42	-	0,03	0,16	-	43,5	82,6	-

Megjegyzés: A *-gal jelzett értékeknél P = 5%-os szinten szignifikáns különbség mutatkozott az általunk mért ill. az ISE által megadott átlagértékek között

4. táblázat
A vizsgált IPE növényminták összes-C-, -N- és -S-tartalma

(1) IPE kód	(2) Növény- faj	(3) Összes-C-tartalom			(7) Összes-N-tartalom			(8) Összes-S-tartalom		
		(4) Vario EL	(5) IPE kör- elemzés	(6) SzD ₅ %	(4) Vario EL	(5) IPE kör- elemzés	(6) SzD ₅ %	(4) Vario EL	(5) IPE kör- elemzés	(6) SzD ₅ %
682	a) búza - szalma	430,5	438,5	8,10	4,37	4,73	0,35	1,59	1,48	0,18
		2,27	8,85	-	0,69	0,98	-	0,24	0,11	-
723	b) kuko- rica	414,5	432,1	6,85*	15,15	15,79	0,65	1,28	1,16	0,16
		1,70	11,68	-	0,61	0,96	-	0,22	0,09	-
124	c) lucerna	431,0	438,7	8,48	27,19	28,04	0,86	2,89	2,89	0,36
		5,50	14,61	-	0,53	1,10	-	0,51	0,18	-
952	d) fű- keverék	412,5	418,5	6,09	34,35	35,06	0,77	3,46	3,55	0,17
		2,13	9,67	-	0,36	1,79	-	0,24	0,25	-
783	e) búza szem	407,0	430,6	10,56*	12,2	13,52	0,37*	1,07	0,97	0,11
		0,88	18,26	-	0,23	0,88	-	0,06	0,09	-

* P = 5 %-os szinten szignifikáns

A kapott eredmények azt tükrözik, hogy az égetéssel technika alkalmas mind a talaj-, mind a növényminták összes-N-, összes-C- illetve összes-S-tartalmának meghatározására.

Az égetéssel technikával kapott adatok jó egyezést mutatnak az egyéb mérési elven alapuló meghatározási módokkal, valamint megbízhatóságuk, reprodukálhatóságuk megfelel a nemzetközi körelemzés követelményeinek.

A növényanalízis eredményeit és statisztikai értékelését a 4. táblázatban közöljük.

Látható, hogy mind a talaj-, mind a növénymintáknál a S- és N-tartalmat tudtuk a legpontosabban meghatározni. Néhány esetben a minták C-tartalmában bizonyos eltéréseket tapasztaltunk az ISE, ill. IPE köranalízis adataihoz képest. Ezek az eltérések azonban sokszor az elfogadott hibahatáron belül estek, így lényegében a mérés megbízhatóságát nem vonták kétségbe.

Összefoglalás

Vizsgálataink során arra a kérdésre kerestünk választ, hogy a rendelkezésünkre álló Elementar Vario EL típusú elemanalizátor milyen mérési paraméterek mellett alkalmas talaj- ill. növényminták összes-C-, -N- és -S-tartalmának meghatározására, valamint a felhasznált ún. „égetéssel” technika pontossága, reprodukálhatósága összevethető-e más, elfogadott talaj- és növényanalitikai módszerekkel.

Vizsgálatainkhoz nemzetközi körelemzés (International Soil- and Plant-Analytical Exchange) mintáit használtuk fel. Bizonyítottuk, hogy az elemanalízis alkalmas mind talaj-, mind növényminták összes-C-, -N- és -S-tartalmának vizsgálatára, s a kapott eredmények reprodukálhatóságukat ill. pontosságukat tekintve megfelelnek a nemzetközi körelemzés követelményeinek. Ezért a módszer alternatív mérési lehetőséget jelent ezen elemtartalmak meghatározására. Az égetéssel elven működő elemanalizátorokat jelenleg elsősorban a gabona- és malomipari termékeknél, illetve takarmányvizsgálatoknál alkalmazzák rutinszerűen. Várható és általunk is ajánlható, hogy más növény- és talajanalitikai vizsgálatoknál is alkalmazzák őket, mint alternatív és kiegészítő módszereket.

Irodalom

- BREMNER, J. M., 1960. Determination of nitrogen in soil by the Kjeldahl method. *J. Agric. Sci.* 55. 11–33.
- CHICHESTER, F. W. & CHAISON, R. F. JR., 1992. Analysis of carbon in calcareous soils using a two temperature dry combustion infrared instrumental procedure. *Soil Sci.* 153. 237–241.
- DUMAS, J. B. A., 1831. Procédes de l'analyse organique. *Ann. Chim. Phys.* 2 47. 198–213.

- HOUBA, V. J. G., 1997. IPE Bimonthly Report 97.6 Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands
- HOUBA, V. J. G., 1998a. ISE Report 1997. Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands
- HOUBA, V. J. G., 1998b. IPE Bimonthly Report 98.2 Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands
- JIMENEZ, R. R. & LADHA, J. K., 1993. Automated elemental analysis: A rapid and reliable but expensive measurement of total carbon and nitrogen in plant and soil samples. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **24**. 1897–1924.
- KJELDAHL, J., 1883. Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern. *Z. Anal. Chem.* **22**. 366–382.
- MATEJOVIC, I., 1993. Determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in soils by automated elemental analysis (dry combustion method). *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **24**. 2213–2222.
- MATEJOVIC, I., 1997. Determination of carbon and nitrogen in samples of various soils by the dry combustion. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **28**. 1499–1511.
- NEAL, R. H. & YOUNGLOVE, T., 1993. The use of a dry combustion infrared instrumental technique to determine total and organic carbon in California soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **24**. 2733–2746.
- RABENHORST, M. C., 1988. Determination of organic and carbonate carbon in calcareous soils using dry combustion. *J. Soil Sci. Soc. Am.* **52**. 965–969.
- SOON, Y. K. & ABBOD, S., 1991. A comparison of some methods for soil organic carbon determination. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **22**. 943–954.
- STEWART, B. A., PORTER, L. K. & BEARD, W. E., 1964. Determination of total nitrogen and carbon in soils by a commercial Dumas apparatus. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **28**. 366–368.
- ULMER, M. G. et al., 1992. Organic carbon determination by the Walkley-Black, Udy dye, and dry combustion methods for selected North Dakota soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **23**. 417–429.
- YEOMANS, J. C. & BREMNER, J. M., 1991. Carbon and nitrogen analysis of soils by automated combustion techniques. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* **22**. 843–850.

Érkezett: 2000. március 16.

Application of An Element Analyser for Soil and Plant Analyses (Dry Combustion Method)

P. T. NAGY

University of Debrecen, Agricultural Centre, Debrecen (Hungary)

Summary

The carbon, nitrogen and sulphur contents of various soils and plants were analysed using an Elementar Vario EL CNS analyser (based on a dry combustion method). The results were in good agreement with those obtained with a laboratory proficiency test in the International Soil- and Plant-Analytical Exchange, organized by the Wageningen Agricultural University, The Netherlands. In this paper the optimal working parameters of the Element Analyser were established for soils and plants.

The optimal working parameters differed for soil and plant samples, depending on the combustion properties of the materials analysed.

The time required for analysis was approximately 4 to 10 minutes.

The sample amounts for analysis varied from 0.005 g to 0.05 g in the case of plant samples and from 0.1 g to 0.18 g for soil samples. Oxygen dosing quantities varied from 18–27.5 cm³/min for plant samples and 27.5–37.1 cm³/min for soil samples. Oxygen dosing times varied from 90–120 sec for plant samples and 120–150 sec for soil samples. The best agreement for elements was observed at a combustion temperature of 1150 °C.

The accuracy of the carbon, nitrogen and sulphur determinations was acceptable. The best precision was obtained in the case of total nitrogen determination and the lowest for sulphur determination. The data obtained by this method were as accurate as those obtained by other methods (in ISE and IPE reports). The results confirm the suitability of dry combustion for soil and plant analysis for C, N and S. The main advantages of this method are its speed, the simultaneous determination of C, N and S, and the minimal sample amounts and pretreatment. In spite of the reliability of the dry combustion method the main disadvantage is its cost.

Table 1. Major operational parameters of the Elementar Vario EL element analyser. (1) Parameters. a) Measurable sample mass, mg; b) measuring period, min; c) carrier gas rate, cm³/min; d) oxygen rate, cm³/min; e) oxygen flow time, sec; f) furnace temperature, °C. (2) Adjustment range. Note: Parameters marked with an asterisk depend fundamentally on the combustion properties of the sample.

Table 2. Optimum measurement conditions for plant and soil samples in the Elementar Vario EL element analyser. (1) Parameters. a)-f): see Table 1. (2) Optimum value. (3) Plant analysis. (4) Soil analysis. Note: *Measured mass adjusted to the sulphur content of the samples; **The temperature of the element analyser furnace can be adjusted freely to any value. Earlier examinations showed that the 1150 °C combustion temperature recommended by the manufacturer could be reduced to 1100 °C or 1050 °C without causing any deviation in the results. At lower temperatures, however, the imperfect combustion mechanisms described in the literature (MATEJOVIC, 1997) were observed, spoiling the accuracy of the measurements. The actual combus-

tion temperature is always higher than the furnace temperature due to the combustion of the tin vessel ($\text{Sn} \rightarrow \text{SnO}_2$; exothermic process).

Table 3. Total C, N and S contents of the ISE soil samples analysed. (1) ISE code. (2) Soil type. a) Sand; b) alluvial; c) clay; d) element content, g/kg; e) deviation. (3) Total C content. (4) With the Vario EL element analyser. (5) In the ISE analysis. (6) $\text{LSD}_{5\%}$. (7) Total N content. (8) Total S content. Note: *Significant at the $P = 5\%$ level.

Fig. 1. Schematic diagram of the gas flow in the Elementar Vario EL element analyser. a) heat conductivity detector; b) combustion products; c) reference gas; d) gas flow meters; e) gas flow regulator; f) adsorption and desorption spirals; g) He gas purification tube; h) measuring valve; i) drying tube for combustion products. A. Reference gas drying tube; B. Oxygen gas drying tube; C. Drying tube after the CO_2 column; D. Drying tube before the CO_2 column; E. Drying tube before the SO_2 column. I. Reduction tube; II. Combustion tube.

Fig. 2. Carbon retrieval efficiency at various $\text{CaCO}_3/\text{SiO}_2$ ratios. a) calculated value; b) measured value.

Fig. 3. Remeasurement of the carbon content of CaCO_3 as a function of the initial CaCO_3 mass. Horizontal axis: initial mass, mg.

Fig. 4. Effect of the mass of the plant (A) and soil (B) samples and of the oxygen flow rate on the carbon retrieval efficiency. O_2 flow rate: a) 18; b) 27.5; c) 37.1 ml/min. Horizontal axis: initial sample mass, mg.

Fig. 5. Effect of the mass of the plant and soil samples and the oxygen flow time on the carbon retrieval efficiency. O_2 flow time: a) 90; b) 120; c) 150 sec.